

①③  
DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

②② Date de dépôt ..... 2 juin 1972, à 15 h 51 mn.  
④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 2 du 12-1-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 27/00//C 07 d 91/00, 99/00.

⑦① Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8).

⑤④ Nouvelles compositions tinctoriales pour fibres kératiniques en particulier des cheveux humains et nouvelles diaza-mérocyanines entrant dans ces compositions.

⑦② Invention de : Gérard Lang et Andrée Ormancey épouse Bugaut.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 4 juin 1971, n. 63.287 et demande de brevet additionnel déposée le 6 janvier 1971, n. 64.565 au nom de la demanderesse.*

L'un des procédés les plus couramment utilisés en teinture capillaire consiste à mettre en oeuvre des colorants d'oxydation, ou "bases", associées à des modificateurs de coloration ou "coupleurs", lesquels peuvent être des métadiamines aromatiques ou des métaaminophénols, ou encore des pyrazolones ou des dicétones. La mise en oeuvre de ce procédé comporte l'addition, au moment de l'emploi, d'un oxydant tel que l'eau oxygénée au mélange de bases et de coupleurs choisi, préalablement alcalinisé.

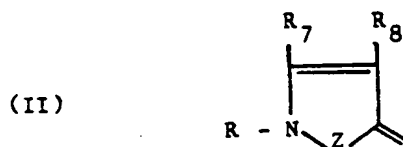
Il est par ailleurs connu d'utiliser pour la teinture des cheveux des hydrazones hétérocycliques associées à des coupleurs : c'est l'objet, en particulier, du brevet français 1.599.968.

Ce procédé présente toutefois l'inconvénient de nécessiter l'utilisation d'eau oxygénée en milieu alcalin, ce qui entraîne une dégradation des cheveux, lesquels deviennent rapidement poreux et cassants. De plus, les nuances obtenues sont assez difficilement reproductibles, en raison des réactions secondaires qui interviennent à côté de la réaction de copulation de l'hydrazone et du coupleur. A ceci s'ajoute le fait que les hydrazones sont des composés relativement agressifs vis-à-vis de la peau, ce qui rend leur emploi souvent problématique.

La présente invention permet d'éviter ces inconvénients en mettant en oeuvre, non pas un mélange d'hydrazone et de coupleurs, mais leurs produits de copulation, lesquels constituent des colorants directs qui peuvent être utilisés à des pH variés et donnent lieu à la formation de nuances aisément reproductibles. La présente invention a ainsi pour objet de nouvelles compositions tinctoriales pour cheveux humains, caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution au moins une diazamérocyanine ou un sel de diazamérocyanine de formule



dans laquelle A est un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons de formule



ou



35

où R désigne un radical alcoyle inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste phényle éventuellement substitué, X désigne un atome d'oxygène ou de soufre, un reste NR', où R' représente un radical alcoyle inférieur,

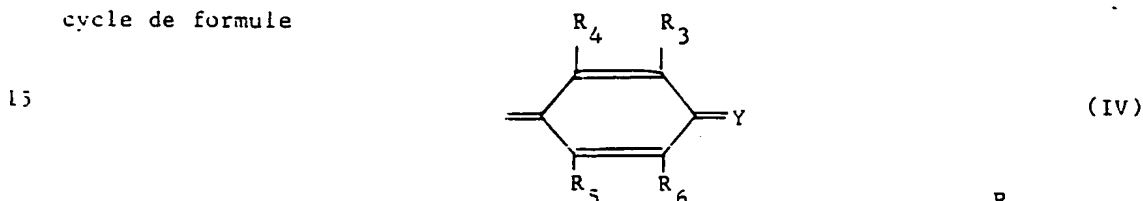
40

un reste  $-\text{CH}_2-$  éventuellement substitué par un ou deux radicaux alcoyles inférieurs, un reste éthylénique ou un reste  $-\text{C}=\text{N}-$  où  $\text{R}''$  désigne un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur;  $\text{R}''$

Z représente un reste éthylénique ou un radical  $-\text{NR}'''$  où  $\text{R}'''$  désigne un reste alcoyle inférieur ;

$\text{R}_7$  représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste phényle,  $\text{R}_8$  un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou bien  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$ , ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, constituent un cycle benzénique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs

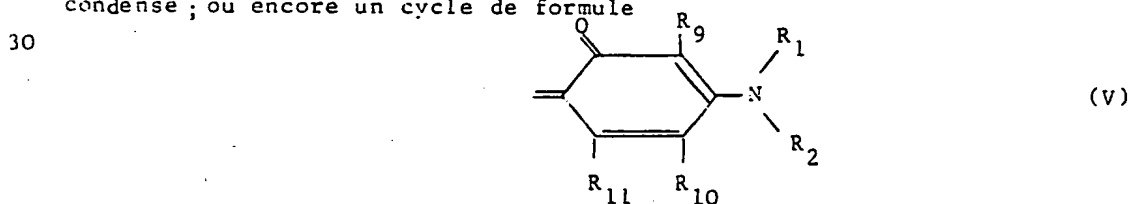
atomes d'halogène ou restes alcoyle, alcoxy ou nitro ;  
B représente un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons, susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes, et non identique à l'hétérocycle figuré par A, ou un cycle de formule



dans laquelle Y représente un atome d'oxygène ou un reste  $=\text{N}^+\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \text{Z}^-$

où  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alcoyle inférieur ou un reste phényle et  $\text{Z}^-$  un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, tel qu'un ion halogénure, fluoborate, perchlorate, sulfate, bisulfate ou acétate,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_6$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone,  $\text{R}_3$  représente un

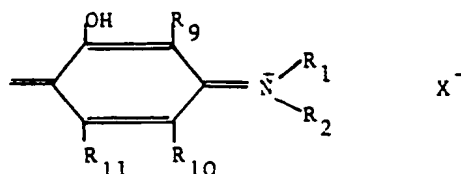
atome d'hydrogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur ou un reste phénylcarbamyle, tandis que  $\text{R}_5$  représente un atome d'hydrogène ou un reste amino éventuellement alcoylé ou acylé,  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  pouvant par ailleurs, ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, former un cycle benzénique condensé ; ou encore un cycle de formule



dans laquelle soit  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_9$  soit  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_{10}$  forment, avec les atomes de carbone et d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome ;  $\text{R}_{10}$  étant dans le premier cas un atome d'hydrogène et  $\text{R}_2$  un atome d'hydrogène ou un reste

alcoyle inférieur ; et  $R_9$  étant dans le second cas un atome d'hydrogène et  $R_1$  un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste acyle ; et  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou un cycle de formule

5



10 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  ont la signification sus-indiquée et  $X^-$  représente un anion tel qu'un halogénure, perchlorate, acétate, sulfate ou bisulfate, étant entendu que les diazamerocyanines et sels de diazamerocyanines ainsi définis peuvent se présenter sous une forme mésomère de celle qui est représentée par la formule I.

15 Les compositions selon l'invention sont des solutions aqueuses ou hydroalcooliques que l'on prépare facilement par dissolution dans l'eau, ou dans un mélange eau-alcool, d'un ou plusieurs composés de formule (I).

La concentration des colorants de formule I dans les compositions tinctoriales selon l'invention peut varier dans de larges limites, en raison  
20 de la grande affinité de ces composés pour les fibres kératiniques. Cette concentration est généralement comprise entre 0,001 et 0,5% en poids.

Le pH des compositions selon l'invention est généralement compris entre 3 et 8. On l'ajuste à la valeur souhaitée par addition d'un acide tel que l'acide orthophosphorique ou l'acide acétique ou d'une base telle que la triéthanolamine ou l'ammoniaque.  
25

Les compositions selon l'invention peuvent ne renfermer que des colorants de formule I, auquel cas elles permettent d'obtenir sur les cheveux des nuances riches en reflets qui vont du jaune au bleu, couvrant tout le spectre lumineux.

30 Les compositions selon l'invention peuvent toutefois renfermer d'autres colorants directs, par exemple des colorants azoïques ou anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols ou des indamines.

Elles peuvent également renfermer différents adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, par exemple des agents mouillants, des agents dispersants, des agents gonflants, des agents de pénétration, des émollients ou des parfums. Elles peuvent d'autre part être conditionnées en flacons aérosols.

La teinture des cheveux humains à l'aide des compositions tinctoriales selon l'invention s'effectue de la manière habituelle par application de la  
40 composition sur les cheveux, avec lesquels on la laisse en contact

pendant un t mps variant de 3 à 30 minutes, cette application étant suivie de rinçage et éventuellement de lavage et de séchage des cheveux.

La présente invention a également pour objet des lotions de mise en plis capillaires caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution  
5 hydroalcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus.

Les lotions de mise en plis selon l'invention renferment généralement de 20 à 70% en poids d'un alcool de bas poids moléculaire et de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.

10 Parmi les résines cosmétiques entrant dans la composition de ces lotions de mise en plis on peut citer la polyvinylpyrrolidone, les copolymères acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, anhydride maléique-éther butylvinyle, etc. Ces résines sont mises en oeuvre dans la proportion de 1 à 3% en poids.

15 Les alcools de bas poids moléculaire convenant à la réalisation des lotions de mise en plis selon l'invention sont de préférence l'éthanol et l'isopropanol.

Le pH des lotions de mise en plis selon l'invention est généralement compris entre 3 et 8.

20 Les lotions de mise en plis selon l'invention peuvent renfermer uniquement des colorants de formule (I), auquel cas elles constituent ce qu'il est convenu d'appeler des compositions nuancantes. Toutefois, elles peuvent également renfermer d'autres colorants directs tels que ceux mentionnés ci-dessus. Elles peuvent par ailleurs renfermer aussi des adjuvants tels que  
25 ceux précédemment cités.

Les lotions de mise en plis selon l'invention s'emploient de la manière habituelle par application sur les cheveux humides préalablement lavés et rincés, suivie d'enroulement et de séchage des cheveux.

30 Les colorants de formule (I) peuvent également être mis en oeuvre sous forme de laques pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution alcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un composé de formule (I).

Les alcools utilisés dans les laques selon l'invention sont des alcools de bas poids moléculaire tels que l'éthanol ou l'isopropanol.

35 Les résines cosmétiques mises en oeuvre peuvent être celles précédemment mentionnées. Elles sont incorporées à la composition à raison de 1 à 3% en poids.

Parmi les colorants de formule I ci-dessus définie se trouve un certain nombre de composés nouveaux qui font également partie de l'invention.

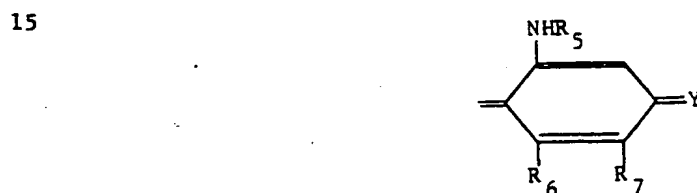
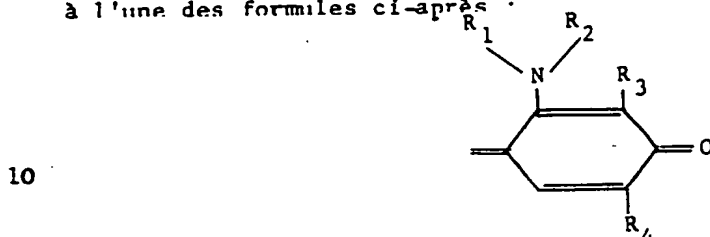
40 En conséquence, la présente invention a également pour objet le

produit industriel nouveau que constituent les diazamérocyanines et sels de diazamérocyanines de formule :

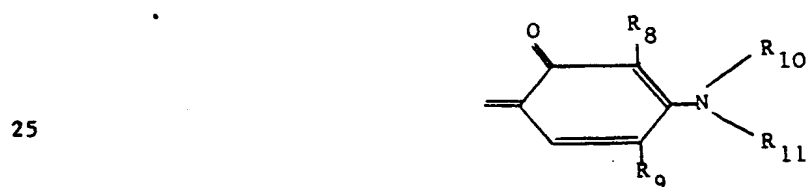


dans laquelle

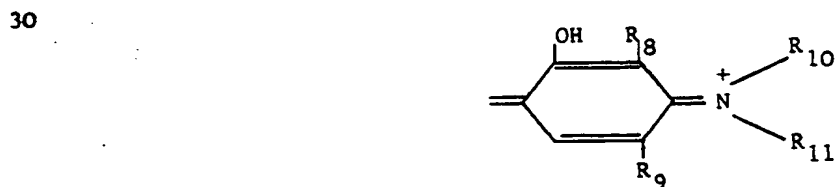
- 5 A est un hétérocycle azoté tel que défini précédemment et B' un reste répondant à l'une des formules ci-après :



20



ou



35

formules dans lesquelles :

$X^-$  représente un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un halogénure, perchlorate, acétate, sulfate ou bisulfate;

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur;

40  $R_2$  un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué

par un reste amine ou amide, ou un groupement  $- \overset{\text{O}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}} - \text{R}'$  où X désigne un atome d'oxygène ou de soufre et R' un groupe amino ou un reste alcoyle inférieur ;  
 $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur ;

5 Y représente un reste  $= \text{N} - \text{R}'_1$  ou  $= \text{N}^+ \begin{matrix} \text{R}'_1 \\ \text{R}'_2 \end{matrix} \text{Z}^-$  où  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}'_2$  désignent

chacun un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur et  $\text{Z}^-$  un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, tel qu'halogénure, perchlorate, fluoborate, <sup>acétate</sup> ou sulfate ;

10  $\text{R}_5$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $- \overset{\text{O}}{\underset{\text{W}}{\text{C}}} - \text{R}'$  où W désigne un atome d'oxygène ou de soufre et R' un groupe amino ou un reste alcoyle inférieur ;

$\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alcoyle inférieur ou un groupe méthoxy, avec la condition que  $\text{R}_7$  est un atome d'hydrogène lorsque  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}'_2$  et  $\text{R}_5$  sont des atomes d'hydrogène ;

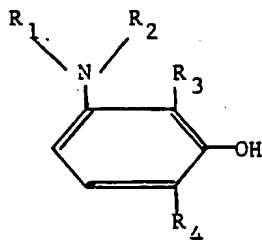
15  $\text{R}_8$  et  $\text{R}_{10}$ , ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont rattachés, forment un hétérocycle saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome, auquel cas  $\text{R}_9$  est un atome d'hydrogène et  $\text{R}_{11}$  un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou bien  $\text{R}_9$  et  $\text{R}_{11}$ , ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont rattachés, forment un  
 20 hétérocycle, saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome, auquel cas  $\text{R}_8$  est un atome d'hydrogène et  $\text{R}_{10}$  un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un groupement acyle ; étant entendu que ces nouveaux composés peuvent se présenter sous une forme mésomère de celle qui est représentée par la formule (I').

25 Les nouveaux composés selon l'invention s'obtiennent, selon des modes opératoires connus, par condensation d'une hydrazone de formule générale



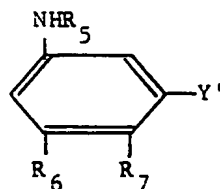
dans laquelle A a la signification précédemment indiquée, avec un coupleur répondant à l'une des formules suivantes :

30



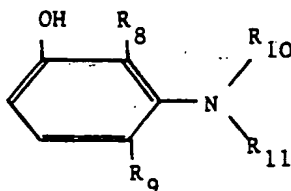
35

ou



40

ou



5

10

15

où Y' désigne un reste  $\text{-NHR}'_1$  ou  $\text{-NH}^{\text{R}'_1}_{\text{R}'_2} \text{Z}^-$  et les radicaux  $\text{R}_1$  à  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}'_2$  et Z ont la signification précédemment indiquée, cette condensation s'effectuant en présence d'un oxydant qui peut être l'eau oxygénée, un persulfate alcalin, un chlorite alcalin, le ferricyanure de potassium ou le chlorure ferrique, à une température comprise entre 15 et 70°C, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide, dans le cas où l'on désire obtenir un composé à groupe ammonium quaternaire. L'acide mis en oeuvre peut être celui correspondant au sel désiré, ou un acide différent, auquel cas on fait suivre la condensation d'une addition au milieu réactionnel d'un sel de l'acide correspondant au sel de diazamérocyanine désiré plus soluble dans l'eau que ledit sel de diazamérocyanine, qui est ensuite isolé par filtration.

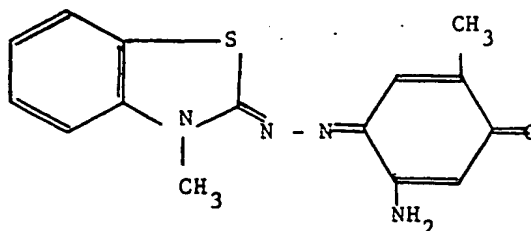
20

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention, étant bien entendu qu'ils ne présentent aucun caractère limitatif. Les températures figurant dans ces exemples s'entendent en degrés centigrades.



EXEMPLE 1

Préparation du méthyl-3 dihydro-2,3 benzothiazole azino-2:4' amino-3' méthyl-6' oxo-1' dihydro-1',4' benzène



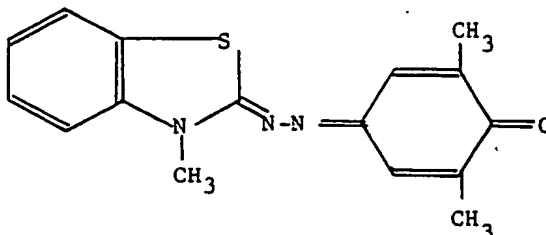
A une solution de 1,80 g d'hydrazone de méthyl-3 benzothiazolone (0,01 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50% on ajoute successivement une solution de 1,60 g d'amino-3 méthyl-6 phénol (0,01 mole) dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50% et 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 22°B. On maintient le mélange à 30°C sous agitation, puis on y introduit une solution de 2,28 g de persulfate d'ammonium dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50%. On poursuit l'agitation pendant 30 minutes puis on essore le précipité obtenu, on le lave à l'eau et on le sèche sur anhydride phosphorique.

Le colorant se présente sous la forme d'un solide rouge-brun de point de fusion supérieur à 260°.

Masse molaire déterminée par dosage potentiométrique : 297 (théorie : 298).

EXEMPLE 2

Préparation du méthyl-3 dihydro-2,3 benzothiazole azino-2:4' diméthyl-2',6' oxo-1' dihydro-1',4' benzène

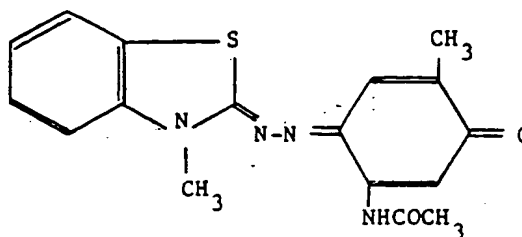


Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 1. Le colorant est obtenu sous forme d'un solide rouge vif de point de fusion 236°. Masse molaire déterminée par dosage potentiométrique : 300 (théorie : 297).

EXEMPLE 3

Préparation du méthyl-3 dihydro-2,3 benzothiazole azino-2:4' acétamino-3' méthyl-6' oxo-1' dihydro-1',4' benzène

5



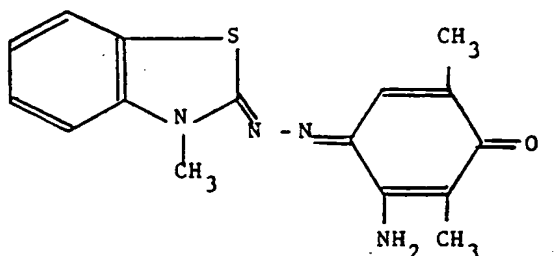
Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 1. On obtient un produit rouge orangé de point de fusion supérieur à 260°.

10 Masse molaire déterminée par dosage potentiométrique : 350 (théorie : 340).

#### EXEMPLE 4

Préparation du méthyl-3 dihydro-2,3 benzothiazole azino-2:4' amino-3' diméthyl-2',6' oxo-1' dihydro-1',4' benzène

15



20

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 1. On obtient un produit brun de point de fusion 250°.

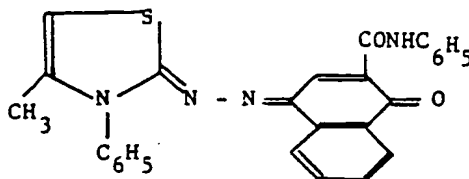
Masse molaire déterminée par dosage potentiométrique : 321 (théorie : 312).

25

#### EXEMPLE 5

Préparation du phényl-3 méthyl-4 dihydro-2,3 thiazole azino-2:4' dihydro-1',4' oxo-1' naphtanilide-2'

30



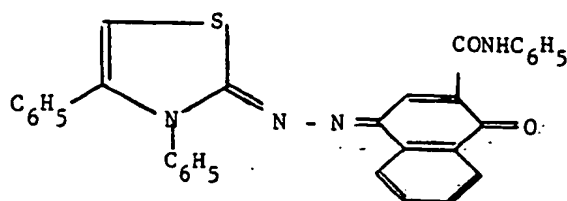
35 Le mode opératoire est identique à celui décrit par S. HUNIG dans "Liebigs Annalen der Chemie" vol. 647 p. 77.

On obtient un produit rouge de point de fusion 238°.

#### EXEMPLE 6

Préparation du diphenyl-3,4 dihydro-2,3 thiazole azino-2:4' dihydro-1',4' oxo-1' naphtanilide-2'

40

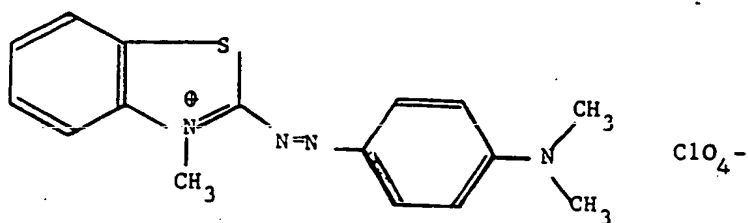


Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple 5.

On obtient un produit rouge de point de fusion 240°.

#### 10 EXEMPLE 7

Préparation du perchlorate de 2/[(1-diméthylamino-phényl (4)) azo]-3 méthyl benzothiazolium

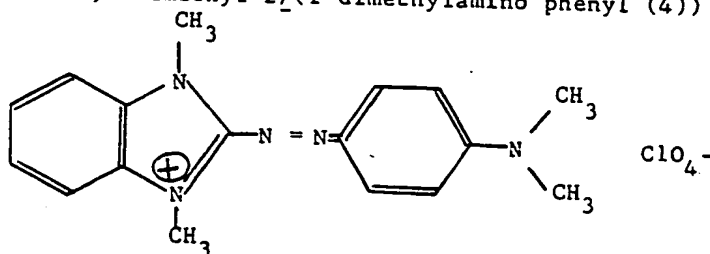


20 Le mode opératoire est identique à celui décrit par S. Hünig dans "Liebigs Annalen der Chemie" vol. 628 p. 88.

On obtient un produit à reflets verts de point de fusion 230°.

#### EXEMPLE 8

25 Préparation du perchlorate de 1,3-diméthyl-2/[(1-diméthylamino phényl (4)) azo]-imidazolium

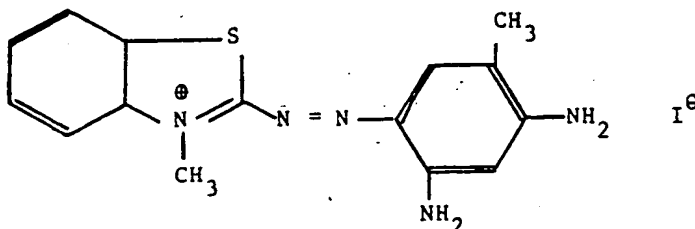


Le mode opératoire est identique à celui décrit par S. Hünig dans "Liebigs Annalen der Chemie" vol. 628 p. 90.

On obtient un produit à reflets verts de point de fusion 242°.

#### EXEMPLE 9

35 Préparation de l'iodure de 2/[(1,3-diamino 6-méthyl-phényl (4)) azo]-3 méthyl benzothiazolium



5

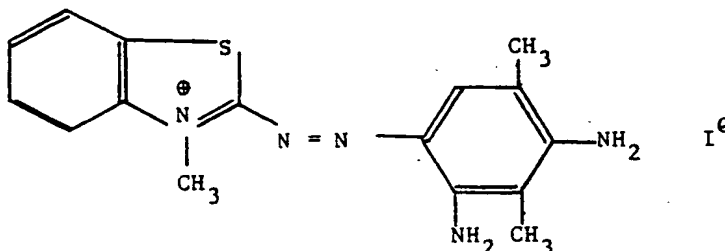
On dissout 1,80 g d'hydrazone de la N-méthyl benzothiazolone dans 160 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique normal contenant 10 mg de sulfate ferreux. On ajoute 1,22 g de méta-toluyène diamine puis, en agitant, 2,5 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 30%. On agite une demi-heure à 30°C puis on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'acide formique. On chauffe à 70°C. On filtre. On ajoute au filtrat 2,2 g d'iodure de potassium. On laisse refroidir, on essore le précipité, on le lave à l'eau et on le sèche sur anhydride phosphorique.

Le colorant est obtenu sous forme d'un solide rouge violet de point de fusion 180° (déc.).

#### EXEMPLE 10

Préparation de l'iodure de 2-((1,3-diamino 2,6-diméthyl phényl (4)) azo-7-3 méthyl benzothiazolium

20



25

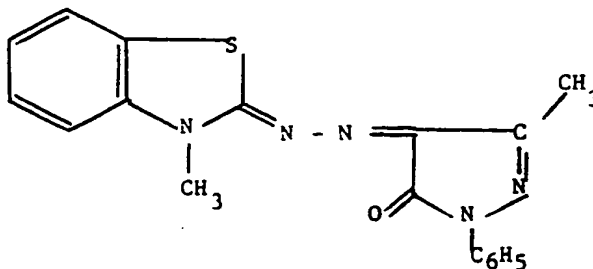
Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 9.

Le colorant est isolé sous forme d'un solide rouge-violet de point de fusion 170° (déc.).

#### EXEMPLE 11

Préparation de la méthyl-3 dihydro-2,3 benzothiazole azino-2:4' phényl-1' méthyl-3' ylidène-4' pyrazolone-5'

35

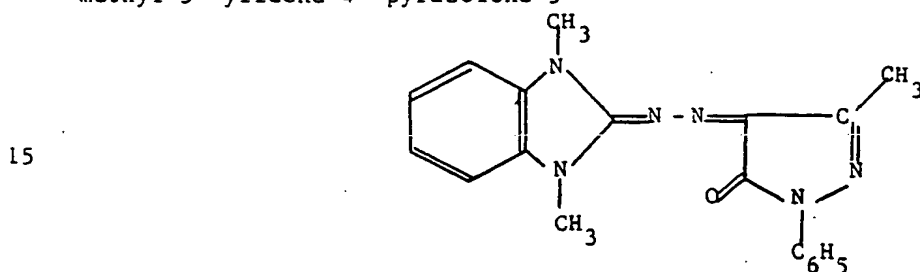


40

On dissout 1,80 g d'hydrazone de la N-méthyl benzothiazolone dans 200 cm<sup>3</sup> de méthanol à 50%. On ajoute une solution de 1,74 g de phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 dans 50 cm<sup>3</sup> de méthanol à 50% puis on introduit en agitant une solution de 14,5 g de ferricyanure de potassium dans un mélange de 100 cm<sup>3</sup> de méthanol à 50% et 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 25%. On agite une demi-heure puis on ajoute 300 cm<sup>3</sup> d'eau. On essore le précipité, on le lave à l'eau et on le sèche sur anhydride phosphorique. Le colorant est obtenu sous forme d'un solide rouge orangé de point de fusion 262°.

#### EXEMPLE 12

10 Préparation de la diméthyl-1,3 dihydro-2,3 benzimidazole azino-2:4' phényl-1' méthyl-3' ylidène-4' pyrazolone-5'

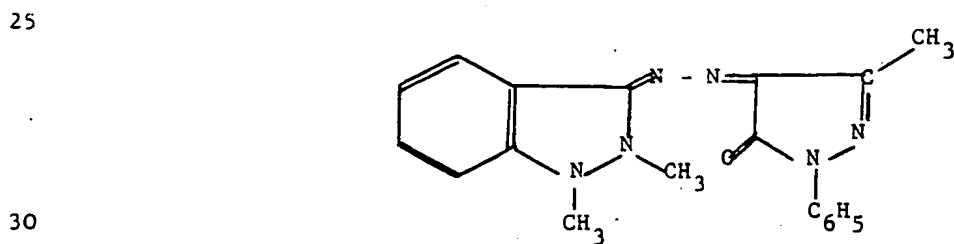


Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 11.

20 Le colorant est isolé sous forme d'un produit rouge orangé de point de fusion 268°.

#### EXEMPLE 13

Préparation de la diméthyl-1,2 dihydro-2,3 indazole azino-2:4' phényl-1' méthyl-3' ylidène-4' pyrazolone-5'



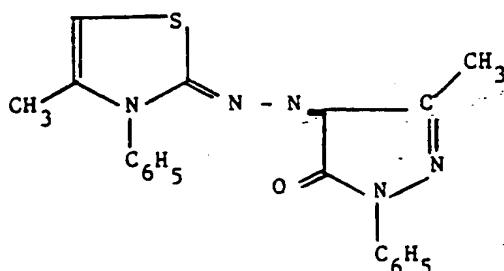
Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 11.

On obtient le colorant sous forme d'un produit brun orangé de point de fusion 264°.

35 Masse molaire déterminée par dosage potentiométrique : 348 (théorie : 346).

#### EXEMPLE 14

Préparation de la méthyl-4 phényl-3 dihydro-2,3 thiazole azino-2:4' phényl-1' méthyl-3' ylidène-4' pyrazolone-5'

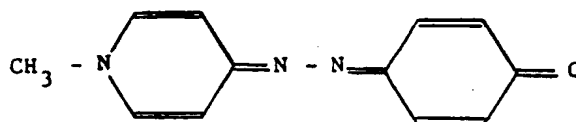


10 Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 11. On obtient un produit orangé de point de fusion 232°.

#### EXEMPLE 15

Préparation du méthyl-1 dihydro-1,4 pyridine azino-4:4' dihydro-1',4' oxo-1' benzène

15



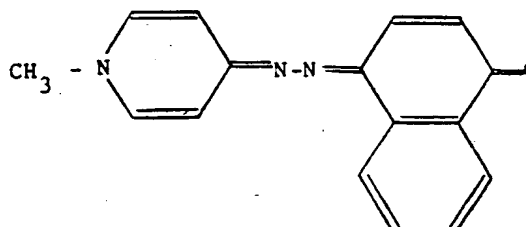
Le mode opératoire est identique à celui décrit par S. Hünig dans "Liebigs Annalen der Chemie" vol. 636 p. 27.

20 On obtient le colorant sous forme d'un solide violet foncé de point de fusion 213°.

#### EXEMPLE 16

Préparation du méthyl-1 dihydro-1,4 pyridine azino-4,4' dihydro-1',4' oxo-1' naphthalène

25



30

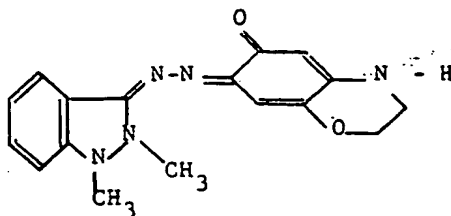
Le mode opératoire est identique à celui décrit par S. Hünig dans "Liebigs Annalen der Chemie" Vol. 636 p. 28.

35 On obtient le colorant sous forme d'un solide à reflets verts de point de fusion 225°.

#### EXEMPLE 17

Préparation de la diméthyl-1,2 dihydro-2,3 indazole azino-3:7' oxo-6' dihydro-6',7' benzomorpholine

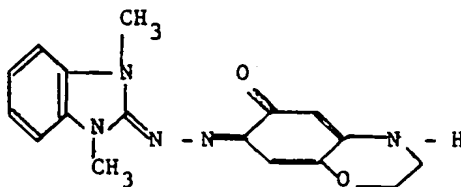
40



On dissout 2,12 g de chlorhydrate d'hydrazone de diméthyl-1,2 indazole-3 dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute à température ordinaire une solution de 1,51 g d'hydroxy-6 benzomorpholine dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau, puis en agitant on introduit en 15 minutes une solution de 4,56 g de persulfate d'ammonium et 12 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 22°B. On poursuit l'agitation pendant 30 minutes, filtre, lave à l'eau froide et sèche le précipité obtenu sur anhydride phosphorique. Le produit obtenu est un colorant brun-rouge de point de fusion 230°.

#### EXEMPLE 18

Préparation de la diméthyl-1,3 dihydro-1,2 benzimidazole azino-2:7' oxo-6' dihydro-6',7' benzomorpholine



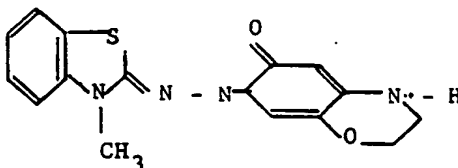
Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 17. Le colorant est obtenu sous forme d'un solide brun à reflets verts de point de fusion 184°.

Masse moléculaire déterminée : 324

Masse moléculaire théorique : 323

#### EXEMPLE 19

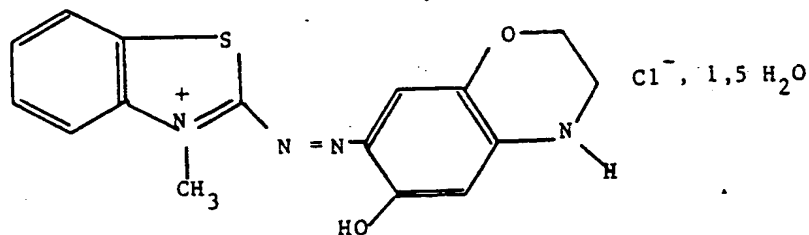
Préparation de la méthyl-3 dihydro-2,3 benzothiazole azino-2:7' oxo-6' dihydro-6',7' benzomorpholine



Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 17. Le colorant est obtenu sous forme d'un solide brun de point de fusion 195°.

EXEMPLE 20

Préparation du chlorure d' (hydroxy-6' benzomorpholine)-7' aza-2 méthyl-3 benzothiazolium



On dissout 2,52 g (0,01 mole) de dichlorhydrate de N-méthylbenzothiazolone hydrazone et 1,51 g (0,01 mole) d'hydroxy-6 benzomorpholine dans 200 cc de HCl 1N, puis on ajoute en l'espace de 45 minutes 26 cc de  $\text{FeCl}_3$  à 28% dissous dans 24 cc d'eau. Le mélange prend une teinte violette et un précipité apparaît. On laisse réagir 15 minutes puis on filtre et sèche sous vide sur anhydride phosphorique. On purifie le chlorure ainsi obtenu par dissolution dans le diméthylformamide et reprécipitation à l'eau. Point de fusion : 225°C. (déc.).

Analyse : C% : 48,66 - 48,66 (49,3 théorique)

H% : 3,87 - 3,99 ( 4,62 théorique)

N% : 14,35 - 14,51 (14,12 théorique).

EXEMPLE 21

Préparation du perchlorate d' (hydroxy-6 benzomorpholine)-7' aza-2 méthyl-3 benzothiazolium.

On obtient ce composé par dissolution du chlorure préparé à l'exemple 1 dans l'acide acétique et reprécipitation par le perchlorate de sodium.

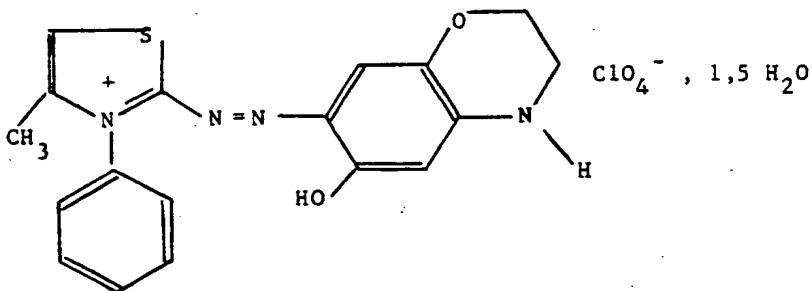
Analyse : C% : 42,69 - 42,46 (42,40 théorique)

H% : 3,62 - 3,68 ( 3,97 théorique) F = 240°C (déc.)

N% : 12,43 - 12,55 (12,37 théorique).

EXEMPLE 22

Préparation du perchlorate d' (hydroxy-6' benzomorpholine)-7' aza-2 méthyl-4 phényl-3 thiazolium



On dissout 3,45 g (0,01 mole) de méthyl-4 phényl-3 thiazolone benzène N.B. : (déc. = décomposition).



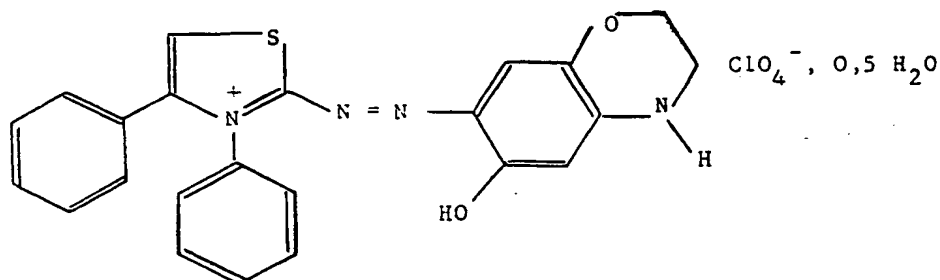
sulfonylhydrazone et 1,51 g (0,01 mole) d'hydroxy-6 benzomorpholine dans 100 cc d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute en 15 minutes environ 2,28 g (0,01 mole) de persulfate d'ammonium dans 10 cc d'eau. La solution prend une teinte violette. On agite 30 minutes puis on ajoute 5 g de perchlorate de sodium dissous dans 20 cc d'eau. On agite 1 heure puis on filtre et sèche sous vide sur anhydride phosphorique.

On purifie le produit par dissolution dans le dichloréthane, filtration de l'insoluble et reprécipitation par le tétrachlorure de carbone. On obtient ainsi une poudre à reflets verts, de point de fusion 230°C.

10 Analyse : C% : 45,18 - 44,70 (45,04 théorique)  
H% : 4,07 - 3,94 ( 4,17 théorique)  
N% : 11,69 - 11,84 (11,68 théorique)

#### EXEMPLE 23

15 Préparation du perchlorate d'(hydroxy-6' benzomorpholine)-7' azo-2 diphenyl-3,4 thiazolium



20 On dissout 1,33 g (0,005 mole) de diphenyl-3,4 thiazolone hydrazone et 0,75 g (0,005 mole) d'hydroxy-6 benzomorpholine dans 50 cc d'acide acétique cristallisable. On ajoute en 30 minutes 2,28 g (0,01 mole) de persulfate d'ammonium dissous dans 10 cc d'eau. Une coloration violette intense apparaît. On agite 30 minutes puis on ajoute 2 g de perchlorate de sodium dissous dans 10 cc d'eau. On filtre, lave à l'eau et sèche sous vide sur anhydride phosphorique.

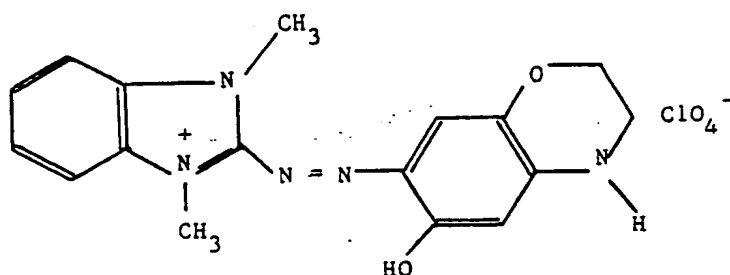
30 On purifie le produit par dissolution dans le dichloréthane et précipitation par le tétrachlorure de carbone, obtenant ainsi des cristaux à reflets verts, de point de fusion 170°C.

Analyse : C% : 52,57 - 52,60 (52,75 théorique)  
H% : 4,38 - 4,10 ( 3,82 théorique)  
35 N% : 10,05 - 10,29 (10,7 théorique)  
Dosage d'eau (Karl Fisher) : 1,5%.

#### EXEMPLE 24

Préparation du perchlorate d'(hydroxy-6' benzomorpholine)-7' azo-2 diméthyl-1,3 benzimidazolium

40



5 On dissout 10 g (0,04 mole) de dichlorhydrate de N,N'-diméthyl benzimidazolone hydrazone et 6,04 g (0,04 mole) d'hydroxy-6 benzomorpholine dans  
10 250 cc d'acide acétique. On ajoute 30 g d'acétate de sodium dissous dans 100 cc d'acide acétique, puis en 30 minutes environ 18,24 g (0,08 mole) de persulfate d'ammonium dissous dans 100 cc d'eau. On laisse réagir pendant 30 minutes, puis on sépare les sels minéraux par filtration et on précipite le produit par addition de 20 g de perchlorate de sodium dissous dans 300 cc d'eau. On  
15 recueille 9 g de produit, correspondant à un rendement de 70%, que l'on purifie par extraction au méthanol et concentration. Point de fusion : 240°C.

Analyse :  $C_{17}H_{18}N_5O_2$ ,  $ClO_4$

C% 48,6 (48,2 théorique)

H% 4,6 (4,2 théorique).

20

#### EXEMPLE 25

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... 3 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- Triéthanolamine ..... q.s.p. pH 5
- 25 - Colorant de l'exemple 8 ..... 0,100 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Appliquée sur les cheveux teints en châtain, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance châtain pourpré particulièrement esthétique.

30

#### EXEMPLE 26

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique ..... 2 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- Benzylidène camphre ..... 0,2 g
- 35 - Triéthanolamine ..... q.s.p. .... pH 7
- Colorant de l'exemple 7 ..... 0,1 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en blond foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un reflet cendré très lumineux.

40

EXEMPLE 27

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- 5 - Eau oxygénée à 200 volumes ..... 5 g
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Colorant de l'exemple 7 ..... 0,0012 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Cette lotion est appliquée sur des cheveux naturels châtain clair.

- 10 Après mise en plis et séchage les cheveux sont légèrement éclaircis et présentent un reflet nacré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 28

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Alcool éthylique ..... 50 cc
- 15 - Eau oxygénée à 200 volumes ..... 5 g
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Colorant de l'exemple 7 ..... 0,0015 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Cette lotion est appliquée sur des cheveux naturels blond foncé. Après

- 20 mise en plis et séchage les cheveux sont légèrement éclaircis et présentent un reflet cendré rosé très esthétique.

EXEMPLE 29

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique ..... 2 g
- 25 - Alcool éthylique ..... 55 cc
- Eau oxygénée à 200 volumes ..... 5 g
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,0006 g
- Colorant de l'exemple 8 ..... 0,0006 g
- 30 - Eau q.s.p. .... 100 cc

Cette lotion est appliquée sur des cheveux naturels blonds. Après mise en plis et séchage les cheveux sont éclaircis et présentent une nuance blond cendré nacré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 30

- 35 On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... 3 g
- Colorant de l'exemple 4 ..... 0,03 g
- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,1 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 100 cc

- 40 Vaporisée sous forme de laque cette lotion donne à une chevelure naturelle

blonde des reflets dorés très lumineux.

#### EXEMPLE 31

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle .....	2 g
5	- Alcool éthylique .....	50 cc
	- Triéthanolamine q.s.p.....pH 7	
	- Colorant de l'exemple 11 .....	0,005 g
	- Colorant de l'exemple 1 .....	0,01 g
	- Colorant de l'exemple 8 .....	0,001 g
10	- Eau q.s.p.....	100 cc

Appliquée sur des cheveux fraîchement décolorés, cette lotion confère à la chevelure une nuance blond très clair argenté.

#### EXEMPLE 32

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	- Butylcellosolve .....	8 g
	- Propylèneglycol.....	8 g
	- Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "REMCOPAL 334" par la société GERLAND .....	22 g
	- Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "REMCOPAL 349" par la société GERLAND .....	22 g
20	- Ammoniaque à 22°B .....	8 g
	- Composé de l'exemple 17 .....	0,096 g
	- Eau q.s.p.....	100 g

On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée 20 g d'eau oxygénée à 25 20 volumes. On obtient un gel qui, appliqué sur des cheveux décolorés pendant 10 minutes, confère à la chevelure une nuance beige nacré très lumineuse.

#### EXEMPLE 33

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Butylcellosolve .....	8 g
30	- Propylèneglycol .....	8 g
	- Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "REMCOPAL 334" par la société GERLAND .....	22 g
	- Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "REMCOPAL 349" par la société GERLAND .....	22 g
35	- Ammoniaque à 22°B .....	10 g
	- Composé de l'exemple 17 .....	0,2 g
	- Eau q.s.p.....	100 g

On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée 20 g d'eau. On obtient un gel qui, appliqué sur des cheveux châtain pendant 15 minutes, confère à la 40 chevelure, après rinçage, une nuance châtain acajou.

EXEMPLE 34

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |   |         |
|----|---|---------|
|    | - Butylcellosolve .....   | 8 g     |
|    | - Propylèneglycol .....   | 8 g     |
| 5  | - Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination<br>"REMCOPAL 334" par la société GERLAND ..... | 22 g    |
|    | - Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination<br>"REMCOPAL 349" par la société GERLAND ..... | 22 g    |
|    | - Composé de l'exemple 8 .....  | 0,050 g |
| 10 | - Eau q.s.p.....  | 100 g   |

On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée 20 g d'eau. On obtient un gel qui, appliqué pendant 10 minutes sur des cheveux préalablement décolorés confère à la chevelure une nuance blond irisé.

EXEMPLE 35

15 On prépare la lotion de mise en plis suivante :

- |    |   |         |
|----|---|---------|
|    | - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... | 2,0 g   |
|    | - Alcool éthylique .....                              | 50 cc   |
|    | - Triéthanolamine q.s.p. pH 7                         |         |
|    | - Colorant de l'exemple 20 .....                      | 0,010 g |
| 20 | - Eau q.s.p.....                                      | 100 cc  |

Appliquée sur des cheveux teints en blond, cette lotion confère à la chevelure un reflet doré d'un effet particulièrement esthétique.

EXEMPLE 36

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |   |         |
|----|---|---------|
| 25 | - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... | 2,0 g   |
|    | - Alcool éthylique .....                              | 50 cc   |
|    | - Triéthanolamine q.s.p. pH 7                         |         |
|    | - Colorant de l'exemple 22 .....                      | 0,012 g |
|    | - Eau q.s.p.....                                      | 100 g   |

30 Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance blond rosé doré particulièrement lumineuse.

EXEMPLE 37

On prépare la lotion de mise en plis suivante :

- |    |   |         |
|----|---|---------|
|    | - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... | 2,0 g   |
| 35 | - Alcool éthylique .....                              | 50 cc   |
|    | - Triéthanolamine q.s.p.... pH 7                      |         |
|    | - Colorant de l'exemple 24.....                       | 0,010 g |
|    | - Eau q.s.p.....                                      | 100 cc  |

40 Appliquée sur des cheveux teints en blond doré, cette lotion confère à la chevelure un reflet nacré particulièrement lumineux et esthétique.

EXEMPLE 38

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... 2,0 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- 5 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8
- Colorant de l'exemple 23 ..... 0,015 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion confère à la chevelure une jolie nuance blond clair rosé très lumineuse.

10

EXEMPLE 39

On prépare la lotion de mise en plis suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique ..... 2,0 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- Benzylidèncamphre ..... 0,2 g
- 15 - Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Colorant de l'exemple 7 ..... 0,70 g
- Colorant de l'exemple 22 ..... 0,01 g

Appliquée sur des cheveux teints en blond foncé, cette lotion confère à la chevelure un reflet cendré nacré très lumineux.

20

EXEMPLE 40

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ..... 2,0 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- 25 - Colorant de l'exemple 22 ..... 0,010 g
- N-/[amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl] diméthyl-2,5  
benzoquinoneimine ..... 0,010 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Appliquée sur des cheveux blond clair, cette lotion de mise en plis  
30 confère à la chevelure une nuance cendrée nacrée particulièrement esthétique.

EXEMPLE 41

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Alcool éthylique ..... 50 cc
- Colorant de l'exemple 24 ..... 0,012 g
- 35 - N-/[hydroxy-4') phényl] amino-3 méthyl-6 benzoquinoneimine ..... 0,010 g
- N-/[amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl] diméthyl-2,6  
benzoquinoneimine ..... 0,002 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

Appliquée sur des cheveux fortement décolorés pendant 20 minutes, cette  
40 composition confère à la chevelure une nuance abricot doré particulièrement  
esthétique.

EXEMPLE 42

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Copolymère vinylpyrr lidone-acétate de vinyle .....	2,0 g
	- Alcool éthylique .....	50 cc
5	- Triéthanolamine q.s.p. pH 7	
	- Colorant de l'exemple 20 .....	0,005 g
	- Colorant de l'exemple 24 .....	0,005 g
	- N-/(hydroxy-4')phényl/ amino-3 méthyl-6 benzoquinoneimine.....	0,0025 g
	- N-/(amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl/ diméthyl-2,5	
10	benzoquinoneimine .....	0,001 g
	- Eau q.s.p.....	100 cc

Appliquée sur des cheveux blonds, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un reflet nacré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 43

On prépare la lotion de mise en plis suivante :

	- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle .....	2,0 g
15	- Alcool éthylique .....	50 cc
	- Triéthanolamine q.s.p. pH 7	
	- Benzylidèncamphre .....	0,2 g
	- Colorant de l'exemple 24 .....	0,006 g
	- Colorant de l'exemple 22 .....	0,004 g
20	- N-/(hydroxy-4') phényl/ amino-3 méthyl-6 benzoquinoneimine .....	0,001 g
	- N-/(amino-4' méthoxy-2' méthyl-5') phényl/ acétylamino-3	
	méthyl-6 benzoquinoneimine .....	0,005 g
	- Eau q.s.p.....	100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels blonds très clairs, cette lotion confère à la chevelure un reflet cendré nacré très lumineux.

EXEMPLE 44

On prépare la lotion de mise en plis suivante :

	- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle .....	2,0 g
	- Alcool éthylique .....	50 cc
30	- Triéthanolamine q.s.p. pH 6	
	- Colorant de l'exemple 23.....	0,007 g
	- N-(amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl diméthyl-2,5	
	benzoquinoneimine .....	0,003 g
	- N-(hydroxy-4') phényl diméthyl-2,6 benzoquinoneimine .....	0,003 g
35	- Eau q.s.p.....	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en blond clair cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets cendrés nacré très esthétiques.

EXEMPLE 45

On prépare la composition tinctoriale suivante :

40	- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle .....	2,0 g
----	---	-------

- Alco 1 éthylique ..... 60 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 9
- Colorant de l'exemple 22 ..... 0,010 g
- Nitroparaphénylènediamine ..... 0,010 g
- 5 - Eau q.s.p. .... 100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en châtain-clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets cuivrés dorés particulièrement esthétiques.

#### EXEMPLE 46

- 10 On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle 70/30 ..... 2,0 g
- Alcool éthylique ..... 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 6
- Colorant de l'exemple 22 ..... 0,010 g
- 15 - Colorant de l'exemple 23 ..... 0,010 g
- Bromure de méthyl-4 di-*p*-hydroxyéthylamino-8 morpholino (2,3-b) phénoxazonium ..... 0,010 g
- Eau q.s.p. .... 100 cc

- 20 Cette composition appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux décolorés et teints en châtain foncé, leur confère un reflet cendré bleuté très lumineux.

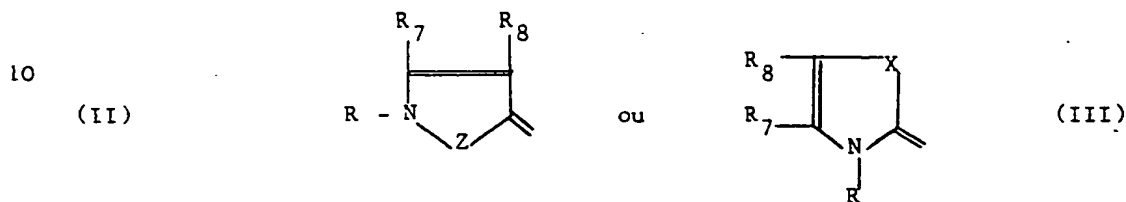


# REVENDECATIONS

1. Composition tinctoriale pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution aqueuse ou hydroalcoolique, de pH compris entre 3 et 8, 0,001 à 0,5% en poids d'au moins une diazamérocyanine ou un sel de diazamérocyanine de formule



dans laquelle A est un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons de formule



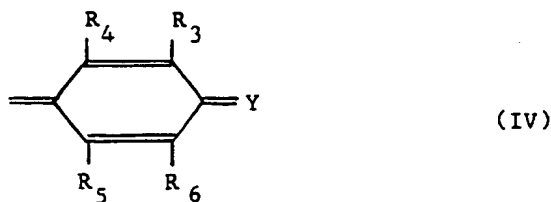
- où R désigne un radical alcoyle inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste phényle éventuellement substitué, X désigne un atome d'oxygène ou de soufre, un reste NR', où R' représente un radical alcoyle inférieur, un reste -CH<sub>2</sub>- éventuellement substitué par un ou deux radicaux alcoyle inférieurs, un reste éthylénique ou un reste -C(=N)- où R'' désigne un atome

d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur ;

Z représente un reste éthylénique ou un radical -NR''' où R''' désigne un reste alcoyle inférieur ;

- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste phényle, R<sub>8</sub> un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou bien R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, constituent un cycle benzénique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou restes alcoyle, alcoxy ou nitro ;

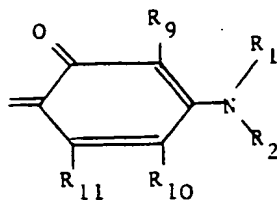
- B représente un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons, susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes, et non identique à l'hétérocycle figuré par A; ou un cycle de formule



dans laquelle Y représente un atome d'oxygène ou un reste =N<sup>+</sup>(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>) Z<sup>-</sup>

- où  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alcoyle inférieur ou un reste phényle et  $Z^-$  un anion dérivé d'un acide minéral ou organique,  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur ou un reste phénylcarbamyle,  $R_4$  et  $R_6$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ou alcoxy inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, tandis que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un reste amino éventuellement alcoylé ou acylé,  $R_5$  et  $R_6$  pouvant par ailleurs, ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, former un cycle benzénique condensé; ou un cycle de formule

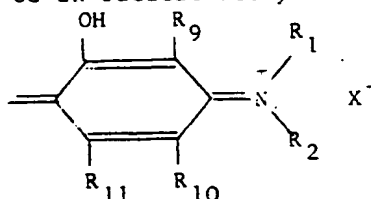
10



(V)

- 15 dans laquelle  $R_1$  et  $R_9$ , ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont rattachés, forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome, auquel cas  $R_{10}$  est un atome d'hydrogène et  $R_2$  un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou bien  $R_2$  et  $R_{10}$ , ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont
- 20 rattachés, forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome, auquel cas  $R_9$  est un atome d'hydrogène et  $R_1$  un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste acyle, et  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur; ou un cycle de formule

25



- 30 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  ont la signification qui vient d'être indiquée et  $X^-$  représente un anion dérivé d'un acide minéral ou organique; ces composés pouvant se présenter sous une forme mésomère de celle représentée par la formule I.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme un alcool de bas poids moléculaire, tel que l'éthanol ou
- 35 l'isopropanol.

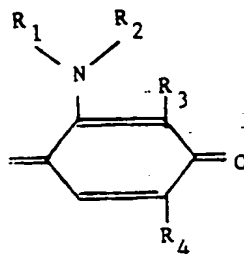
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme d'autres colorants directs tels que des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols ou des indamines.

- 40 4. Procédé de teinture des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux à teindre une composition tinctoriale telle

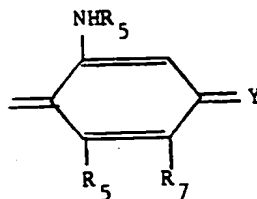
que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, qu'on laisse agir la composition pendant un temps compris entre 3 et 30 minutes puis que l'on rince et éventuellement on lave et sèche les cheveux.

5. Composition selon la revendication 1 constituant une lotion capillaire de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution hydroalcoolique au moins une résine cosmétique.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 20 à 70% en poids d'un alcool de bas poids moléculaire.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'alcool de bas poids moléculaire est l'éthanol ou l'isopropanol.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisée par le fait que la résine cosmétique est la/<sup>poly</sup>vinylpyrrolidone, un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle.
10. Composition pour laque capillaire caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution alcoolique au moins une résine cosmétique et au moins une ou un sel de diazamérocyanine tels que définis dans la revendication 1.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 0,001 à 0,5% en poids de diazamérocyanine ou de sel de diazamérocyanine.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisée par le fait que l'alcool qu'elle renferme est un alcool de bas poids moléculaire.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'alcool est l'éthanol ou l'isopropanol.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait que la résine cosmétique est la/<sup>poly</sup>vinylpyrrolidone, un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle.
16. Nouveaux composés caractérisés par la formule générale
- $$A = N - N = B' \quad (I')$$
- où A est un hétérocycle azoté tel que défini dans la revendication 1 et B' un reste répondant à l'une ou l'autre des formules :

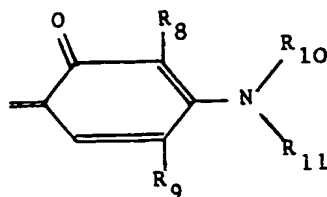
5



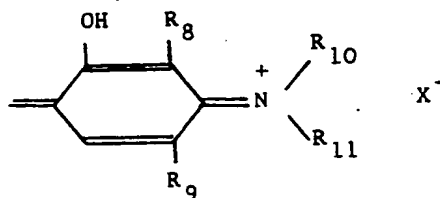
10



15



20 ou



25

formules dans lesquelles :

$X^-$  représente un anion dérivé d'un acide minéral ou organique,

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

30  $R_2$  un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué par un reste amine ou amide, ou un groupement  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}' \\ \parallel \\ \text{X} \end{array}$  où X désigne un atome

d'oxygène ou de soufre et  $\text{R}'$  un groupe amino ou un reste alcoyle inférieur,

$R_3$  et  $R_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

35 Y représente un reste  $= \text{N} - \text{R}'_1$  ou  $\begin{array}{c} \text{R}'_1 \\ + \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}'_2 \end{array} \text{Z}^-$  où  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}'_2$  désignent

chacun un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur et  $\text{Z}^-$  un anion halogénure, perchlorate, fluoborate, acétate ou sulfate,

40  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}' \\ \parallel \\ \text{W} \end{array}$  où W désigne un

atome d'oxygène ou de soufre et R' un groupe amino ou un reste alcoyle inférieur,

R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alcoyle inférieur ou un groupe méthoxy, avec la condition que R<sub>7</sub> est un atome d'hydrogène  
5 lorsque R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> sont des atomes d'hydrogène,

R<sub>8</sub> et R<sub>10</sub>, ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont rattachés, forment un hétérocycle/saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome, auquel cas R<sub>9</sub> est un atome d'hydrogène et R<sub>11</sub> un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou bien R<sub>9</sub> et R<sub>11</sub>, ensemble avec les  
10 atome d'azote et de carbone auxquels ils sont rattachés, forment un hétéro-  
à 5 ou 6 chaînons,  
cycle/saturé ou non, susceptible de comporter un autre hétéroatome, auquel cas R<sub>8</sub> est un atome d'hydrogène et R<sub>10</sub> un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un groupement acyle ; étant entendu que ces nouveaux composés  
15 peuvent se présenter sous une forme mésomère de celle qui est représentée par la formule (I').

THIS PAGE BLANK (USPTO)